



Физико-химические и биологические основы очистки сточных вод

СКИФ



Кафедра «Водоснабжение и водоотведение»

Лекционный курс

Автор

Вильсон Е.В.

Аннотация

Лекционный курс предназначен для студентов направления 08.03.01 – Строительство.

Автор

ВИЛЬСОН ЕЛЕНА ВЛАДИМИРОВНА –

к.т.н., доцент

Сфера научных интересов – физико-химическая очистка природных и сточных вод.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ О ПРИМЕСЯХ И КАЧЕСТВЕ ВОДЫ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ	4
2. РАСТВОРИМОСТЬ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ И ГАЗОВ В ВОДЕ. ВЗАИМНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ ЖИДКОСТЕЙ.....	5
3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СЕДИМЕНТАЦИИ	6
4. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФЛОТАЦИИ	7
5. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОРБЦИИ	8
6. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИОНООБМЕНА.....	11
7. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КОАГУЛЯЦИИ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД.....	13
8. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА НЕЙТРАЛИЗАЦИИ.....	16
9. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ БИОДЕСТРУКЦИИ	17
10. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИКРООРГАНИЗМОВ В ПРОЦЕССЕ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД	21

1. ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ О ПРИМЕСЯХ И КАЧЕСТВЕ ВОДЫ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Природные воды - воды поверхностных и подземных водоисточников используемые на хозяйственно-бытовые нужды.

Сточные воды - это природные воды бывшие в употреблении и в результате этого получившие загрязнение, изменившие их химический состав и физико-химические свойства. К сточным водам относят бытовые и производственные.

Под качеством воды понимают совокупность ее свойств, обусловленных характером и концентрацией содержащихся в воде примесей.

Для определения качества природных и сточных вод требуется проведение большого количества разнообразных анализов - химических, физико-химических, санитарно-бактериологических.

Органические примеси природных и сточных вод

Органический состав природных вод обусловлен в основном гумусовыми веществами - гумифицированными растительными остатками, вымываемыми из почвы. Присутствие в воде этих органических кислот придает ей специфический цвет - от бледно желтого до черно-коричневого. Органическое вещество бытовых сточных вод представлено в основном мочевиной, белками, жирами, углеводами и продуктами их разложения, синтетическими поверхностно активными веществами (СПАВ)..

Производственные сточные воды могут быть загрязнены специфическими органическими веществами, зависящими от вида.

Содержание в воде органических примесей, которые могут быть окислены микроорганизмами в процессе их метаболизма определяют биохимической окисляемостью. При этом часть использованных органических веществ расходуется на энергетические нужды, микроорганизмов, окисляющих загрязняющие вещества, а другая часть на синтез клеточного вещества.

Минеральные примеси природных и сточных вод

К минеральным загрязнениям природных вод относят глинистые и песчаные частицы, обуславливающие мутность воды, ионы солей, обуславливающие минерализацию воды.

Растворённые газы

Растворенные газы - O_2 , CO_2 , H_2O , NH_3 , CH_4 , H_2S ,.

Биологические примеси природных и сточных вод

К биологическим примесям относят разнообразные микроорганизмы. Различают фитопланктон (растительные микроорганизмы) и зоопланктон (животные микроорганизмы). Бентос - совокупность микроорганизмов, населяющих дно и толщу донных осадков. Перифитон - микроорганизмы, в основном иммобилизованные на стеблях растений, погруженных в воду подводных предметах, водоводах.

2. РАСТВОРИМОСТЬ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ И ГАЗОВ В ВОДЕ. ВЗАИМНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ ЖИДКОСТЕЙ.

Растворами -называются гомогенные многокомпонентные системы .При изменении концентрации компонентов в определенных пределах свойства системы не изменяются. Между компонентами системы действуют межмолекулярные силы взаимодействия , возможны специфические взаимодействия (образования водородных связей).

Процесс растворения это не простое распределение молекул или ионов вещества среди молекул воды. Он связан с различными взаимодействиями химического и физического характера между растворяемым веществом и водой.

Растворение твердых веществ в жидкостях

По растворимости твердые вещества делятся на хорошо растворимые (например соли, сильные кислоты и основания) и малорастворимые, образующие взвешенные и коллоидные фракции (например глинистые и песчаные частички). Механизм растворения: процесс гидратации + разрушение кристаллической решетки.

Взаимная растворимость жидкостей

Способность жидкостей растворятся в друг друге зависит от их природы. Если во взаимодействие приходят две полярные или две неполярные жидкости, то молекулы каждой из этих жидкостей взаимодействуют друг с другом с одинаковой силой. Следовательно полярные жидкости неограниченно растворяются друг в друге. Неполярные - также. Если во взаимодействие приходят полярная и неполярная жидкость, то молекулы каждой из жидкостей предпочтительно взаимодействуют между собой. Полярная и неполярная жидкость ограниченно растворяются друг в друге. Вода является полярным растворителем и в ней неограниченно будут растворяться также полярные жидкости.

Растворение газов в жидкости

Растворимость газов в жидкостях зависит от химического сродства газа и жидкости, температуры и давления. В воде лучше растворяются полярные газы.

Способы выражения концентрации растворов

Концентрация раствора определяет количество вещества, находящееся в определенном объеме или массе раствора, существуют различные способы выражения концентрации:

1. Массовая доля вещества
2. Молярная концентрация (C_x), моль/дм³
3. Нормальная концентрация ($C_{эx}$), г-экв./дм³
4. Титр раствора (Т), г/см³

3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СЕДИМЕНТАЦИИ

Согласно классификации примесей воды по их фазово-дисперсному состоянию, предложенной Л.А.Кульским, дисперсные системы с размерами частиц 10^{-2} - 10^{-4} см, разделяют седиментацией. Седиментацией называют процесс оседания взвешенных частиц в растворе (воде) под действием сил тяжести. Скорость осаждения частиц (u_0), получила название "гидравлическая крупность", Эффективный вес осаждаемых взвешенных частиц, G равен: $G = 4/3 \pi r^3 (d - \rho)g$,

При осаждении частиц, на них действует сила трения (F), $F = 6\pi\mu r u_0$,

Постоянная скорость оседания достигается при равенстве $F = G$, тогда

$4/3 \pi r^3 (d - \rho)g = 6\pi\mu r u_0$, скорость оседания, выведенная на основании данного равенства определяется по уравнению: $u_0 = 2r^2(d - \rho)g/9\mu$, м/с.

Природные и сточные воды являются полидисперсными системами, определение радиуса частиц и скорости их оседания проводят по результатам седиментационного анализа, строя кривые седиментации и дифференциальные кривые распределения частиц по радиусам. Эксперимент проводят, определяя постоянным взвешиванием массу частиц, выделившихся в осадок за определенные промежутки времени.

Осаждение полидисперсной взвеси происходит по кривой близкой к параболе, при этом в каждый момент времени, масса частиц выделившихся из дисперсной среды в чашечку - P_0 складывается из двух составляющих - ω - массы частиц полностью выделившихся из воды в данный момент времени и m - массы частиц, находящихся в фиксируемый момент времени и в чашечки и в объеме воды, таким образом $P_0 = \omega + m$.

Скорость осаждения каждой частиц i - той фракции $u_{0i} = H \setminus t_i$

Зная скорость оседания частицы, можно определить ее радиус по уравнению:

$$r = \sqrt{9U\mu/2(d - \rho)g}, \text{ м.}$$

Для определения радиуса частиц, доминирующих в данной системе, строят дифференциальную кривую распределения

Значение радиуса частиц, доминирующих в системе - $r_{ЭКВ}$, установленное по дифференциальной кривой распределения, используют для определения гидравлической крупности этих частиц, которую в свою очередь применяют для расчета реальных сооружений - отстойников..

Основы процесса осветления в поле центробежных сил

Центробежные силы во много раз превышают гравитационные, поэтому разделение фаз происходит значительно быстрее, а следовательно размеры реальных сооружений могут быть уменьшены.

Основным показателем эффективности разделения взвеси в поле центробежных сил является критерий Фруда: $\Phi = a_c/g$

Сооружения, в которых происходит разделение фаз в поле центробежных сил, разделяют на гидроциклоны (открытые и напорные) и центрифуги.

Открытые гидроциклоны применяют следующих типов: без внутренних устройств, с диафрагмой, с диафрагмой и цилиндрической перегородкой, многоярусные.

Напорные гидроциклоны используют для осаждения мелкодисперсных фракций взвешенных частиц (гидравлической крупностью менее 4 мм/с).

4. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФЛОТАЦИИ

В технологиях водоотведения и водоподготовки под флотацией понимают процесс слияния (слипания) частиц загрязняющих веществ с пузырьками тонко диспергированного в воде газа и образования флотационных комплексов, всплытие их на поверхность воды и формирование флотационной пены.

При очистке сточных вод флотацию применяют в случае, когда значение плотности дисперсионной среды и дисперсной фазы близки, в этом случае нерастворимые диспергированные примеси самопроизвольно слабо выделяются из системы. Размер частиц, которые хорошо флотируют равен 0,2 - 1,5 мм. В некоторых случаях флотацию используют и для удаления растворенных высокомолекулярных веществ, например ПАВ, в этом случае процесс называют пенной сепарацией или концентрированием. Наиболее эффективен процесс флотации при очистке сточных вод следующих производств: кожевенного, пищевого, целлюлозно - бумажного, химического, нефтеперерабатывающего, искусственного волокна, машиностроительного. Достоинствами флотации является непрерывность процесса; широкий диапазон применения; высокий эффект разделения дисперсионной среды и дисперсной фазы (95 - 98%); селективность выделения примесей; большая скорость процесса по сравнению с отстаиванием. Возможность образования флотационного комплекса частица - пузырек газа, скорость процесса разделения фаз, прочность флотационного комплекса зависит от во многом от природы частиц, от смачивания поверхности загрязняющих частиц водой. Сущность флотации основывается на интенсивности межмолекулярных сил взаимодействия компонентов системы - твердое тело, вода, газ.

К веществам с гидрофильной поверхностью относятся вещества с сильно выраженным межмолекулярным взаимодействием, например кварц, стекло, корунд, гипс, малахит, силикаты, карбонаты, сульфаты, а также, оксиды и гидроксиды металлов, глинистые частички. Из органических веществ к гидрофильным относится целлюлоза.

К веществам с гидрофобной поверхностью относятся все углеводороды и другие органические соединения с большими углеводородными радикалами, из неорганических соединений - графит, тальк, сульфиды тяжелых металлов. Для интенсификации флотации поверхность следует гидрофобизировать, т.е. сделать ее наименее смачиваемой. Наиболее часто в качестве флотирующего газа используют воздух, в этом случае количество растворенного воздуха в воде (Q), зависит прежде всего от температуры воды и давления газа

Для расчета флотатора используют данные предварительных лабораторных исследований, в которых определяют нагрузку на флотатор, время контакта (время пребывания во флотационной камере) и скорость флотации.

Различают следующие способы флотационной обработки воды: с выделением воздуха из раствора; с механическим диспергированием воздуха; с подачей воздуха через пористые материалы; химическую флотацию; биологическую флотацию; электрохимическую флотацию, ионную флотацию.

5. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОРБЦИИ

Сорбционную очистку используют в процессе водоподготовки для удаления запахов, привкусов, снижения цветности, улучшения задержания коллоидов (при коагуляционной обработке воды), снижения ХПК и БПК, улучшения показателей санитарного состояния воды, (сорбируются вирусы, бактерии, простейшие), снижения концентрации ионов тяжелых металлов. Сорбционные процессы используют также при глубокой очистке промышленных сточных вод от органических веществ молекулярной степени дисперсности, механически слабо извлекаемых и недостаточно окисляемых или не окисляемых при биологической очистке: фенолов, красителей, бензола, толуола, ПАВ.

Физическая сорбция и хемосорбция

различают два крайних случая: физическую сорбцию и химическую (хемосорбция). Физическая сорбция характеризуется межмолекулярным взаимодействием между сорбентом и сорбатом. При хемосорбции происходит химическое взаимодействие сорбента и сорбата, поэтому для хемосорбции характерны стехиометрические соотношения и нехарактерна десорбция.

$$\Gamma = \frac{C_0 - C}{m} \quad (\text{к моль/кг})$$

$$\Gamma = \frac{C_0 - C}{V} \quad (\text{к моль/м}^3)$$

Теоретические аспекты адсорбции растворенного вещества

Взаимодействие компонентов раствора с атомами или молекулами поверхности твердого тела - адсорбента, приводит к тому, что растворенное вещество некоторое время удерживается на поверхности твердого тела, понижая тем самым его поверхностную энергию (F). Причем чем больше энергия межмолекулярного взаимодействия, тем большее время молекулы сорбата находятся на границе раздела фаз. Время контакта условно называют "временем жизни" адсорбированной молекулы, так как "время жизни" связано с понижением внутренней энергии состояния - ΔU ,

Наиболее часто адсорбцию используют для очистки вод от органических веществ, поэтому целесообразно рассмотреть специфику их адсорбции. Органические вещества имеют как правило дифильную молекулу, (молекула имеет полярную и неполярную часть, к полярным - гидрофильным группам относят: COOH , OH^- , NO_2 , и др. группы, способные образовывать водородные связи с молекулами воды). Для сорбции органических веществ применять гидрофильные сорбенты не рационально, так как преимущество имеет сорбция молекул воды, в этом случае будет иметь место так называемая отрицательная адсорбция, и концентрация растворенных веществ в растворе увеличится. Если изменить значение pH и привести молекулы органических веществ в ионизированное состояние, то все равно преимущественно будет адсорбироваться молекулы воды, так как экспериментально установлено, что энергия взаимодействия органических веществ с сорбентом в 1,5 - 2 раза меньше, чем энергия водородной связи между кислородом воды и водородом гидроксильных групп сорбента.

Получение активированных углей и их регенерация

В качестве неполярных сорбентов наиболее часто используют активные (активированные угли) - АУ. Различают: гранулированные - ГАУ; порошкообразные - ПАУ; углеродные волокна. АУ - это твердые пористые вещества. В зависимости от условий формирования все АУ обладают моно или полидисперсной структурой. Они состоят из множества беспорядочно расположенных микрокристаллов графита, образовавшихся в результате специфических сочетаний углеродных атомов при нагреве. АУ химически устойчивые вещества, состоящие на 84 - 96,3 % из углерода, остальное - оксиды металлов, кремний, азот и серусодержащие вещества. Технология приготовления АУ сложная и дорогостоящая, выделяют две основные стадии: карбонизация сырья и его активация.

Углеродные сорбенты можно также получать из углеродсодержащих отходов различных производств. Адсорбционные свойства активированных углей во многом определяются размерами пор, их характеризуют эквивалентным радиусом $r_{\text{экв}}$

Насыпная плотность - это масса определенного объема воздушно сухого (высушенного при 105 °С до постоянного веса) сорбента. Регенерация - это восстановление адсорбционных способностей АУ. Различают регенерацию химическую, низкотемпературную термическую, термическую

Адсорбция в аппаратах с перемешивающими устройствами (в стационарных условиях)

В аппаратах с перемешивающими устройствами сорбция загрязняющих веществ из обрабатываемой воды осуществляется в стационарных условиях, то есть в условиях, когда сорбент и сорбат относительно друг друга остаются в покое. Процесс очистки в стационарном режиме описывается уравнением материального баланса: $m_a + VC = VC_0$

a - удельную сорбционную емкость определяют экспериментально или используют данные специального справочного материала.

Динамика адсорбции при фильтровании раствора через плотный слой сорбента

Наиболее часто осуществляется адсорбция растворенных веществ при фильтровании жидкости через плотный слой гранулированного сорбента с эквивалентным диаметром зерен 0,8 - 4 мм. При очистке сточных вод от органических загрязняющих веществ в подавляющем большинстве случаев используют активированный уголь

В процессе фильтрования жидкость заполняет пустоты между зернами адсорбента, омывает их и в процессе внешнедиффузионного и внутридиффузионного массопереноса загрязняющих веществ из раствора к внешней границе зерна и от внешней границы по системе пор к центру зерна происходит процесс адсорбции. В результате движение воды, концентрация вещества вдоль сорбента изменяется от исходной C_0 до конечной C ($C \leq \text{ПДК}$). При поступлении последующих порций воды удельная сорбционная емкость работающего слоя уменьшается и соответственно снижении концентрации адсорбата от C_0 до 0 заканчивается на большем расстоянии от начала слоя.

Физико-химические и биологические основы очистки сточных вод

Изменение длины участка слоя будет продолжаться до тех пор пока начальный участок слоя (лобовой слой) не насытится адсорбатом до равновесия с его концентрацией в потоке C_0 . Далее этот участок слоя в процессе адсорбции участия принимать не будет и начало поглощения адсорбата переместится далее по слою, где зерна адсорбента еще не полностью насыщены . С этого момента все условия адсорбции вещества из потока воспроизводятся.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИОНООБМЕНА

Классификация ионитов.

Одним из перспективных способов очистки воды от примесей, находящихся в растворенной форме в виде ионов является ионный обмен, осуществляемый с применением ионообменных материалов - иоаннитов. С помощью этого метода производят обессоливание воды, умягчение, извлечение ионов ценных металлов. Иониты это твердые, порошкообразные, зернистые формованные или волокнистые механически прочные и химически устойчивые нерастворимые вещества. Иониты состоят из каркаса (матрицы) и функциональных групп. Каркас органических ионитов состоит из органических цепей с поперечными связями, каркас минеральных представляет собой кристаллические решетки.

При погружении ионита в воду происходит его набухание и ионизация функциональных групп. При ионизации функциональные группы образуют две разновидности ионов: фиксированные ионы - неподвижные, прочно связанные с матрицей иоаннита и не способные покинуть твердую фазу ионитов и переходить в раствор, их называют потенциалопределяющими и противоионы (обменные ионы), эквивалентно равные потенциалопределяющим, но противоположные им по знаку заряда. Они являются подвижными, способны покинуть твердую фазу иоаннита и обмениваться на эквивалентное количество ионов того же знака из раствора.

Процесс обмена ионов

происходит ионный обмен, и ионы раствора занимают место подвижных ионов ионита, которые освободившись от электростатических сил притяжения переходят в раствор. Обмен ионов происходит в строго эквивалентных количествах. Если обменные противоионы имеют положительный знак, - являются катионами, то иоаннит называют катионитом. Если обменные противоионы являются анионами, то иоаннит называют - анионитом.

Кислотно - основные свойства иоаннитов

Различают сильные и слабокислотные катиониты. У сильнокислотных катионитов обменным ионом является водород, у слабокислотных - ион натрия. Также различают сильно и слабоосновные аниониты. Сильноосновные находятся в ОН-форме, обменным является гидроксид - ион, слабоосновные аниониты содержат в качестве обменного иона анионы слабых кислот, например - гидрокарбонат-ион.

При наличие в воде анионов сильных и слабых кислот анионирование производят в две ступени, вначале извлекают анионы сильных кислот на слабоосновных анионитах, а затем анионы слабых кислот на сильноосновных анионитах.

Регенерация ионитов

По мере фильтрования воды через иоаннит и ее очистки происходит уплотнение ионита и снижение его обменной способности. Для восстановления последней иоаннит регенерируют. Процесс регенерации осуществляют в следующей последовательности: - взрыхляют, фильтруя воду или водо-воздушную смесь снизу вверх ; -фильтруют через иоаннит регенерационный раствор. Для

Физико-химические и биологические основы очистки сточных вод

катионитов таким раствором является 2 - 8 % раствор кислоты (серная или соляная) или 10 % раствор поваренной соли. При регенерации анионитов используют 2 - 6 % раствор основания, соды или каустической соды.

Продукты регенерации - элюаты представляют собой концентрированные кислые или щелочные растворы, содержащие большое количество извлекаемых из ионитов компонентов - многовалентных катионов или анионов.

Расчет динамических ионообменных процессов

Для количественной характеристики ионообменных и сорбционных процессов, применяют следующие характеристики: полная обменная емкость иоаннита; рабочая обменная емкость иоаннита; адсорбционная способность иоаннита; сорбируемость ионов (в экв/м³ , мэkv/мл, мэkv/г).

Между указанными величинами существует следующая зависимость: $E_{дин} < E_{раб} < E_0$

Необходимый объем ионита определяют по формуле: $W = 24Q \sum u / n E_{раб}$.

Где: Q - производительность установки, м³/ч; $\sum u$ - суммарная концентрация ионов, извлекаемых из очищаемой воды, мг-экв/дм³; n - число регенераций в сутки; $E_{раб}$ - рабочая сорбционная емкость ионита, мг-экв/л.

7. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КОАГУЛЯЦИИ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД

Коллоидные растворы

Коллоидные растворы представляют собой дисперсные системы то есть системы в которых одно вещество в виде частиц различной величины распределено в другом веществе. Степень раздробленности частиц называют степенью дисперсности.

Коллоидные частицы, также как и молекулы истинных растворов подвержены хаотичному (броуновскому) движению. Однако, если скорость молекул составляет сотни метров в секунду, то скорость коллоидной частицы - доли миллиметров в секунду. Частицы с диаметром больше 4 мкм уже не испытывают броуновского движения.

Строение мицеллы

Элементарная коллоидная частица - мицелла не несет заряда и имеет следующее строение:

В центре мицеллы находится нерастворимое в данной дисперсионной среде ядро, поскольку оно обладает поверхностной энергией, то на нем адсорбируются ионы из раствора, преимущественно адсорбируются ионы либо одноименные с составом ядра и способные достраивать кристаллическую его решетку, либо образующие нерастворимые соединения с веществом ядра, эти ионы получили название потенциалопределяющие. Противоионы, которые не входят в адсорбционный слой и находятся на более далеком расстоянии от ядра, образуют так называемый диффузный слой противоионов.

Термодинамический и электрокинетический потенциалы

Двойным электрическим слоем называют потенциалопределяющие ионы и противоионы. Разность потенциалов между потенциалопределяющими ионами и всеми противоионами называется термодинамическим φ - потенциалом. Разность потенциалов между адсорбционным и диффузным слоями противоионов называется электрокинетическим ξ - потенциалом. Чем больше величина ξ -потенциала (часть φ -потенциала) тем более устойчивая частица.

Еще одной причиной стабилизации коллоидных систем является гидратация, чем больше ионов находится в диффузном слое, тем больше и толщина гидратной оболочки.

Дестабилизация системы может быть вызвана различными причинами, результатом многих из них является сжатие диффузного слоя, а следовательно и уменьшение значения ξ - потенциала. Состояние системы, при котором $\xi = 0$ (мВ) называют изоэлектрическим.. Сжатие диффузного слоя уменьшает и степень гидратации ионов, в изоэлектрическом состоянии гидратная оболочка вокруг ядра предельно тонка (10^{-10} м) и не защищает мицеллы от слипания при столкновении, в результате начинается агрегация частиц.

Факторы, влияющие на величину электрокинетического потенциала

На величину ξ - потенциала оказывают влияние различные факторы: наличие электролитов в системе, значение pH, температура среды, интенсивность перемешивания.

Правила коагуляции электролитами

Факторы вызывающие дестабилизацию коллоидных частиц, приводят к их коагуляции. Коагуляцией называют процесс слипания частиц (т.е. потерю агрегативной устойчивости), с последующей потерей кинетической устойчивости приводящей к выделению в осадок дисперсной фазы. Коагуляция может быть вызвана прибавлением в систему электролитов, перемешиванием системы, ее нагреванием, замораживанием с последующим оттаиванием, воздействием магнитного поля, ультрацентрифугированием, высокочастотными колебаниями.

Наиболее важным и изученным фактором коагуляции является действие электролитов. Установлен ряд эмпирических закономерностей воздействия электролитов, которые известны под названием правил коагуляции.

1. Любые электролиты могут вызвать коагуляцию, однако коагулирующее действие зависит от количества введенного электролита. 2. Коагуляцию может вызвать только тот ион электролита заряд которого противоположен заряду потенциалопределяющих ионов мицеллы, причем его коагулирующая способность выражается тем сильнее, чем выше заряд. 3. В ряду органических ионов коагулирующее действие возрастает с повышением адсорбционной способности. 4. в ряду неорганических ионов одинаковой зарядности их коагулирующая активность возрастает с уменьшением гидратации (чем больше радиус иона, тем меньше гидратация). 5. Минимальная величина ξ - потенциала при которой начинается коагуляция составляет : 30 мВ - это критическое значение ξ - потенциала для большинства систем. 6. В осадках, получаемых при коагуляции электролитами всегда присутствуют ионы, вызвавшие ее.

Коагуляция природных и сточных вод

Коагуляция как технологический прием наиболее часто используется в технологии выделения дисперсной фазы коллоидной степени дисперсности в осадок. В природных водах коагуляции подвергаются вещества обуславливающие мутность и цветность воды, а также вирусы. При очистки производственных сточных вод коагуляцию применяют как самостоятельный технологический прием или в сочетании с механическими, химическими и биологическими методами очистки, для снижения на них нагрузки по загрязняющим веществам.. Метод коагуляции наиболее широко используют для очистки сточных вод предприятий химической, нефтехимической, нефтеперерабатывающей, целлюлозно-бумажной, текстильной, пищевой промышленности и др. производств, в процессе работы которых формируются высококонцентрированные сточные воды, содержащие органические и минеральные примеси коллоидной степени дисперсности.

Электролиты, добавляемые при обработке воды называются коагулянтами - в основном это соли образованные сильной кислотой и слабым основанием. Наиболее часто используют сульфат алюминия, хлорид железа (Ш). Перспективными, но недостаточно изученными в применении для очистки всех типов вод и природных и сточных являются следующие коагулянты: основной

Физико-химические и биологические основы очистки сточных вод

сульфат алюминия (ОСА), оксихлорид алюминия (ОХА), алюможелезные коагулянты и другие смешанные коагулянты.

Под оптимальной дозой коагулянта понимают такую технологически потребную дозу, которая в течение заданного промежутка времени обеспечивает требуемую степень отделения в осадок загрязнений и ПГК.

Установлено, что составляющие дозы коагулянта - a , зависят от содержания взвешенных веществ в воде ($Cв$), причем a_1 возрастает, а a_2 - уменьшается с ростом $Cв$.

Оптимальная доза коагулянта также зависит от степени дисперсности частичек. Так в области высоких весовых концентраций взвешенных веществ процесс коагуляции характеризуется недостаточно высокой вероятностью слипания частиц. Чем меньше размеры частиц, тем больше вероятность их столкновений, поэтому при низких концентрациях, когда оптимальная доза коагулянта обусловлена составляющей a_2 , наблюдается прямо пропорциональная зависимость между дозой коагулянта и степенью дисперсности.

Особое место в процессе интенсификации коагуляции взвешенных частиц воды, отводится флокулянтам. Согласно определению Ю.И. Вейцера и Д.М. Минца флокулянты это растворимые в воде высокомолекулярные вещества, применяемые для отделения твердой фазы от жидкости и образующие с находящимися в воде грубодисперсными и коллоидными частицами трехмерные структуры (агрегаты, хлопья, комплексы) независимо от того, имеют ли эти частицы отчетливо выраженную поверхность раздела фаз (кварц, глинистые вещества, гидроксиды металлов) или они представляют собой макромолекулы, не имеющие такой поверхности (белки, гумусовые вещества). Флокулянты применяют как самостоятельно, так и в сочетании с сульфатом алюминия, хлорным железом, известью и другими минеральными реагентами. Ла Мер относит к флокулянтам вещества, которые вызывают агрегацию частиц вследствие химического взаимодействия с коллоидными частицами.

Электрохимическая коагуляция

Ионы алюминия и железа, необходимые для коагуляции примесей природных и сточных вод могут быть получены не только введением растворов солей в обрабатываемую воду, но и электрохимическим анодным растворением металлических электродов. Для этого обрабатываемую воду пропускают через электролизер (бассейн с опущенными в него электродами, электроды изготавливают из алюминия или железа). Металл анодных пластин, подключенных к положительному полюсу генератора постоянного тока, будет при этом ионизироваться и переходить в раствор (происходит анодное растворение металла). Ионы металла, перешедшие в раствор взаимодействуют с другими ионами, находящимися в обрабатываемой воде, например: $Al^{3+} + 3OH^- = Al(OH)_3$. Гидроксиды металлов в свою очередь взаимодействуют с загрязняющими веществами, уменьшая дзета-потенциал последних, и лишая их агрегативной устойчивости, в результате становится возможным образование крупных агрегатов, способных к осаждению.

8. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

При химической очистке применяются следующие виды нейтрализации: взаимная нейтрализация; нейтрализация реагентами; нейтрализация путем фильтрования вод через специальные фильтрующие материалы.

Взаимная нейтрализация

Метод взаимной нейтрализации используют в основном на предприятиях химической промышленности, где образуются одновременно и кислые и щелочные сточные воды. Как правило кислые сточные воды поступают равномерно, а щелочные периодически. Поэтому последние собирают в резервуар и по мере необходимости дозируют, при этом протекает реакция: $H_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + 2H_2O$ или в ионном виде: $H^+ + OH^- = H_2O$

Нейтрализация с использованием реагентов

Метод нейтрализации реагентами применим, в том случае, когда на производстве образуются только кислые или только щелочные сточные воды. Нейтрализация кислых сточных вод может произведена любыми щелочными реагентами, но чаще всего используют известь : гашенную и негашеную, карбонат кальция.

В кислых и щелочных производственных сточных водах как правило присутствуют ионы тяжелых металлов, которые при взаимодействии с гидроксо-группой системы при определенных значениях рН выделяются в осадок. Таким образом, если в сточных водах содержатся ионы тяжелых металлов, то доза реагента увеличивается, поскольку реагент взаимодействует с ионами тяжелых металлов.

Нейтрализации кислых сточных вод фильтрованием через нейтрализующие материалы

В качестве нейтрализующих материалов используют известняк, мел, доломит, мраморную крошку. Диаметр зерен загрузки составляет 3-5 мм. Скорость фильтрования принимают обычно не более 10 м в час и уточняют экспериментально из расчета времени контакта сточной воды с загрузкой 10 мин. Этот метод можно применить при концентрации взвешенных веществ в сточных водах менее 10-15 мг/дм³.

9. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ БИОДЕСТРУКЦИИ

Протисты. Химический состав клетки

Среди используемых методов очистки производственных и бытовых сточных вод, биологическая очистка является наиболее экономически выгодной, а иногда и единственно возможной. В основе технологии биологической очистки лежит использование активного ила или биопленки, представляющих собой скопление живых и мертвых микроорганизмов, они являются действующим началом, первопричиной деструктивных биохимических процессов. Микробная клетка содержит до 80-85% воды и 15-20% сухого остатка, представляющего собой смесь органических и минеральных соединений. Соотношение химических соединений разнообразно и зависит от вида микроорганизма и его возраста.

Классификация микроорганизмов по способу существования

В зависимости от вида используемой энергии бактерии делят на две большие группы, соответственно хемотробы и фототрофы.

Хемотробы в зависимости от природы окисляемого вещества делят на две большие группы: литотрофы - используют энергию при окислении неорганических веществ (т.е. донором протонов, электронов являются неорганические вещества); органотрофы - получают энергию при окислении органических веществ (донором протонов, электронов являются органические вещества). В зависимости от вида углерода, требуемого для процесса синтеза клеточного вещества хемотробы делят на гетеротрофы - микроорганизмы, синтезирующие свое клеточное вещество из углерода, входящего в состав органических соединений; авторатрофы - синтезируют клеточное вещество из углерода CO_2 . Если акцептором протонов, электронов является свободный кислород, растворенный в воде, хемотробы являются аэробами, если акцептором протонов, электронов является связанный кислород (входит в состав химических соединений, например нитратов, сульфатов) или органическое, вещество - продукт неполной биодеструкции субстрата (исходных питательных веществ, метаболитов), хемотробы являются анаэробами.

Общие понятия об обмене веществ

Все микроорганизмы получают энергию и питательные вещества в результате обмена веществ (метаболизма). Метаболизм - это последовательность различных превращений, которым подвергаются вещества внутри клетки. Из внешней среды клетка поглощает питательные вещества всей поверхностью. Однако, если вещество трудно растворимое то процесс гидролиза может быть длительным. Ускорение процесса достигается с помощью катализатора. Клетка синтезирует эти катализаторы - экзоферменты и они поступают во внешнюю среду.

В бактериальных клетках продукты ферментативного гидролиза подвергаются превращениям через ряд последовательных ферментативных реакций.

Ферменты. Свойства ферментов

Все живые организмы используют катализаторы белковой природы. Название "ферменты" происходит от латинского "fermentum" - закваска. Ферменты представляют собой белки. Катализируемая ферментом реакция начинается со связывания метаболита, (т.е. субстрата) с ферментным белком.

Ферменты обладают специфическими (относительно неорганических катализаторов) свойствами:

1. Ферменты ускоряют химические реакции, действуя в десятки и сотни тысяч раз быстрее, чем неорганические катализаторы. 2. Ферменты характеризуются определенной субстратной специфичностью (взаимодействуют только с одним метаболитом и продуктом его превращения) и определенной специфичностью действия (катализируют лишь одно из многих различных превращений, которым может подвергаться данный метаболит).

Рост популяции в статической питательной среде

Рост микроорганизмов в статической среде выражается кинетическими кривыми роста. В общем случае наблюдают популяцию - не отдельный вид, а сообщество микроорганизмов.

1. Начальная фаза (лаг-фаза) ; 2. Экспоненциальная фаза роста - характеризуется достаточностью питательных веществ в среде и малой концентрацией продуктов метаболизма. 3. В замкнутой системе экспоненциальная фаза не может развиваться неограниченно и она переходит в фазу линейного роста или логарифмическую фазу, характеризующуюся линейным - равномерным во времени ростом культуры. 4. Фаза линейного роста сменяется непродолжительным периодом, в течении которого скорость роста культуры снижается. 5. Рост культуры переходит в продолжительную устойчивую, так называемую стационарную фазу. 6. Если система полностью истощается по субстрату или накопление шлаков становится значительным и лимитирующим рост клеток, то рост прекращается и начинает преобладать процесс отмирания, сопровождающийся, как правило полным лизисом.

Параметры кривой роста

Технологов при выборе схемы очистки прежде всего интересуют 4 показателя:

1. Скорость роста микроорганизмов. 2. Прирост биомассы или экономический коэффициент (количество биомассы полученной с одного грамма субстрата) - μ , г биомассы/г субстрата; 3. Скорость окисления (биodeградации) субстрата - ρ , размерность, мг_{субстр}/г_{ила}·ч . 4. Продолжительность индукционного периода или продолжительность лаг-фазы.

Роль микроорганизмов в трансформации органических веществ в процессе очистки сточных вод.

Трансформация углеводов

Углеводы являются энергетическим и питательным субстратом для микроорганизмов и в аэробных и в анаэробных условиях. В аэробных условиях сложные углеводы (полисахариды) вне клетки подвергаются гидролизу, этот процесс катализируется специфическими экзоферментами. В процессе гидролиза

Физико-химические и биологические основы очистки сточных вод

полисахариды расщепляются до глюкозы, которая под действием ферментов - трансфераз (или в результате пассивной диффузии) поступает в клетку, где подвергается дальнейшему окислению, в результате этого процесса выделяется энергия и запасается в форме АТФ, продуктами окисления являются углекислый газ и вода, которые выводятся из клетки во внешнюю среду. Кроме этого бактериальная клетка использует молекулы глюкозы в качестве "строительных блоков", молекул полисахаридов клетки.

Брожение (биоокисление углеводов в анаэробных условиях)

К брожению в строгом смысле слова относят те процессы получения энергии, при которых отщепляемый от субстрата водород в конечном счете переносится на органические акцепторы. Кислород в процессах брожения не участвует, по словам Пастера брожение это жизнь без кислорода.

Трансформация органических и неорганических соединений азота

К органическим соединениям азота относят белки, аминокислоты, мочевины. В сточных водах белки содержатся в значительных концентрациях. Расщепление белков может происходить в аэробных и в анаэробных условиях. Разложение белков начинается вне клетки, с гидролиза белка (продукт гидролиза - пептон). Биоразложение аминокислот до аммиака, выводимого во внешнюю среду называется аммонификацией (полезно помнить, что при значении рН менее 9 в воде преобладает азот в форме аммония, а не аммиака). Азот аммонийный накапливается так же в очищаемой воде в результате разложения микроорганизмами мочевины, $CO(NH_2)_2$ (продукта разложения белка в организме человека и животных) $CO(NH_2)_2 \longrightarrow NH_4^+$. Азот аммонийный, в свою очередь является субстратным компонентом для аэробных микроорганизмов-хемолитоавтотрофов, которые в качестве донора протонов используют азот аммонийных солей. Процесс трансформации азота аммонийного осуществляется микроорганизмами нитрификаторами, а сам процесс трансформации называют нитрификацией.

Денитрификаторы в качестве доноров электронов, протонов используют органические вещества, а в качестве акцепторов связанный кислород, то есть кислород входящий в состав нитратов, при этом кислород связывается водородом с образованием воды, а азот переходит в газообразные формы и перераспределяется между водой и атмосферой в соответствии с парциальным давлением азота. Осуществление процесса денитрификации возможно только при дефиците кислорода, так как денитрификаторы, являясь факультативными анаэробами, в присутствии достаточного количества растворенного кислорода, используют его в качестве акцептора протонов, то есть переключаются на дыхание. Для осуществления процесса денитрификации необходимы следующие условия : концентрация кислорода не более 0.5 - 2 мг/л; в системе должны присутствовать нитраты; наличие легко разлагаемой органики.

Трансформация соединений серы

При анаэробном разложении органических соединений содержащих серу, в окружающую среду поступает сероводород. Этот процесс носит название десульфурация. Большие количества сероводорода образуются десульфатирующими бактериями (*Desulfovibrio*, *Desulfotomaculum*) в процессе

Физико-химические и биологические основы очистки сточных вод

сульфатного дыхания (использование сульфата как конечного акцептора водорода при анаэробном дыхании):

Трансформация жиров

Гидролиз жиров протекает в аэробных условиях до глицерина и жирных кислот, осуществляется вне клетки и ускоряется под действием специфических экзоферментов. В аэробных условиях окисление жиров микроорганизмами возможно на 98%. В анаэробных условиях кроме CO_2 и H_2O во внешнюю среду поступают перегнойные кислоты. Кроме бактерий жиры активно разлагают актиномецеты и плесневые грибы.

Трансформация углеводов

Микроорганизмы окисляют такие сложные вещества как парафин, каучук, нефтепродукты и пр. Биодеструкции нефтепродукты подвергают в аэробных условиях, разложение идет до CO_2 ; H_2O , а также в среде накапливаются органические кислоты продукты - неполного разложения, валерьяновая, уксусная, лимонная и прочее. Синтетические углеводороды очень трудно поддаются биодеструкции и накапливаются, загрязняя окружающую среду.

10. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИКРООРГАНИЗМОВ В ПРОЦЕССЕ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

В широком наборе сооружений биологической очистки сточных вод от загрязняющих веществ используют по существу все известные особенности микроорганизмов. Существуют сооружения (или секции) в которых биоценозы развиваются в аэробных или анаэробных условиях, при термофильном или мезофильном режимах. Биоценозы могут быть представлены преимущественно гетеротрофными или автотрофными микроорганизмами.

Биологические процессы в аэробных очистных сооружениях

В аэробных очистных сооружениях биологическую очистку сточных вод осуществляют в присутствии кислорода - конечного акцептора протонов. Основными типами сооружений аэробной очистки являются биофильтры и аэротенки.

Видовой состав бактериальной биопленки включает бактерии, актиномецеты и простейшие, грибы, черви, низшие ракообразные присутствуют в незначительном количестве. Состав биопленки изменяется в зависимости от глубины биофильтров. В поверхностных слоях развиваются в основном грибы, нитчатые бактерии, молочнокислые, аммонифицирующие и жирорасщепляющие. В среднем слое - бактерии. Разрушающие органические кислоты, также аммонифицирующие, жирорасщепляющие. В нижних слоях преобладают нитрифицирующие микроорганизмы. В анаэробных слоях биопленки обнаруживаются денитрифицирующие микроорганизмы.

Видовой состав населения активного ила обычно во много раз беднее, чем состав природного водоема. Нередко вся микрофауна аэротенка представлена двумя - тремя видами, а количество трофических уровней не превышает 3. На очистных сооружениях активный ил из аэротенков попадает во вторичный отстойник, где аэрация отсутствует и происходит декантирование иловой массы. Таким образом условия существования активного ила изменяются не только во времени, но и в пространстве, в то время как в естественных водоемах они изменяются только во времени. Если очистка в аэротенке не полная и ил содержит сорбированные загрязнения, то вполне возможно, во вторичном отстойнике он будет испытывать недостаток кислорода.

В процессе очистки сточных вод протекающем в аэротенке можно условно выделить четыре фазы. Первая фаза - фаза адсорбции органических загрязняющих веществ на поверхности хлопков активного ила. Эта фаза является наименее продолжительной и длится около 30 минут. Вторая фаза - фаза биодегradации легкоокисляемых органических соединений, например углеводов, на этой фазе микроорганизмы получают достаточное количество энергии, используемой в последствии в реакциях биосинтеза клеточного материала.

На третьей фазе происходит биодегradация трудно окисляемой органики (белки, жиры и пр.). Четвертая фаза - завершающая, фаза эндогенного дыхания ила. Эту фазу называют также фазой самоокисления клеточного вещества ила. Она наступает через 20 часов аэрации активного ила и заканчивается через 2 - 3 суток.

Биологические процессы в анаэробных очистных сооружениях

Анаэробные очистные сооружения применяют в технологиях очистки концентрированных сточных вод и обработки осадков. Аэробные сооружения не рационально использовать для очистки высококонцентрированных сточных вод.

Исключить указанные недостатки аэробных технологий может предварительная анаэробная обработка сточных вод методом метанового брожения, которая, естественно, не требует затрат энергии на аэрацию и сопряжена с образованием ценного энергоносителя - метана. Кроме того прирост ила в анаэробных сооружениях не велик и составляет лишь 0,1 - 0,2 кг ила, в то время как в аэробных 0,5 - 0,8 кг на каждый кг органических загрязнений подвергшихся биодеструкции, и оцениваемых по величине БПК. Анаэробная очистка- процесс биодеструкции органических загрязнений сточных вод в отсутствие кислорода. Анаэробное брожение осуществляется тесно взаимодействующими функциональными группами микроорганизмов в бактериальной биомассе, по своим пищевым потребностям эти микроорганизмы разделяют на три обширные группы. Первая включает гидролитические бактерии, обычно называемые ацидогенными, Вторая группа представляет собой гетероацидогенные, которые продуцируют уксусную кислоту и водород, а третья группа - метаногенные бактерии, которые продуцируют метан.